



#3
4-5-01



**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen: 100 51 194.5

Anmeldetag: 16. Oktober 2000

Anmelder/Inhaber: Bayer AG, Leverkusen/DE

Bezeichnung: Mikrokapseln mit Wänden aus Polyharnstoff

IPC: B 01 J, B 41 M

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 31. Juli 2001
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

terofsky

Mikrokapseln mit Wänden aus Polyharnstoff

Die vorliegende Erfindung betrifft Mikrokapseln mit Wänden aus Polyharnstoff oder
5 enthaltend Polyharnstoff, der durch Umsetzung von Polyisocyanaten, Guanidinverbindungen und gegebenenfalls Aminen erhalten wird, Verfahren zur Herstellung dieser Mikrokapseln sowie die aus den Mikrokapseln hergestellten kohlefreien Durchschreibepapiere.

10 Kohlefreie Durchschreibepapiere enthalten auf ihrer Rückseite eine Schicht Mikrokapseln fixiert. In letzteren befindet sich in Öl gelöst ein sogenannter Farbgeber, der in der Lage ist, in Gegenwart saurer Entwicklungssubstanzen innerhalb weniger Sekunden einen Farbumschlag von farblos nach farbig zu bewirken.

15 Platziert man nun ein mit Kapseln beschichtetes Papier auf ein mit Entwicklersubstanzen präpariertes Papier in der Weise, dass die Kapseln in direktem Kontakt mit dem Entwickler stehen, so wird auf der Entwicklerseite ein farbiges Schriftbild erzeugt, sobald man das Papier mit Kapseln auf der Rückseite beschreibt und die Kapseln durch den Druck des Schreibgerätes zerplatzen und den Farbgeber freigeben.

20 Bei einer Variante dieses Verfahrens werden mit Kapseln beschichtete Papiere direkt mit einer Entwicklerschicht nachbeschichtet (sogenanntes 2-Schicht self-contained paper) bzw. Kapseln werden direkt mit Entwickler vermischt und auf Papier beschichtet (sogenanntes Einschicht self-contained Papier). Bei diesen - nachfolgend
25 „SC-Papiere“ - genannten Papieren kann durch mechanischen Druck direkt auf der beschichteten Seite ein Schriftbild – z.B. durch Auflegen eines Bogens unbeschichteten Papiers und dessen Beschriftung – erzeugt werden.

30 Kohlefreie Durchschreibepapiere sind weltweit verbreitet, sie unterscheiden sich im wesentlichen nur durch die Art der verwendeten Mikrokapselwand. Üblich sind hier Gelatine-, Melamin-Formaldehyd- und Polyurethan- bzw. Polyharnstoffkapseln. Die

Polyharnstoffkapseln werden üblicherweise durch ein Grenzflächenpolyadditionsverfahren gewonnen, dessen Grundzüge nachfolgend skizziert werden.

5 Im allgemeinen löst man in einem Öl unter Erwärmen einen geeigneten Farbgeber und versetzt diese Mischung mit einem Polyisocyanat. Außerdem bereitet man eine wässrige Lösung eines Schutzkolloids z.B. Polyvinylalkohol, und stellt aus Öl- und Wasserphase mit Hilfe eines Emulgiergerätes eine feinteilige Öl-in-Wasser-Emulsion her, deren Korngröße etwa dem mittleren Durchmesser der gewünschten Kapsel entspricht.

10 In einem parallelen oder nachfolgenden Verfahrensschritt gibt man zu dieser Emulsion ein in Wasser gelöstes Amin bzw. eine aminähnliche Substanz (nachfolgend als „Vernetzer“ bezeichnet). Dieses bewirkt an der Phasengrenze Öl/Wasser eine schnelle Abreaktion von im Öl gelöstem Isocyanat unter Bildung eines dünnen Polyharnstofffilms. Durch Wärmezufuhr und entsprechende Reaktionszeit lässt sich diese
15 Polyaddition nahezu quantitativ durchführen. Diese Vorgehensweise wird als Phasengrenzflächenverfahren bezeichnet. Man erhält schließlich in Wasser dispergierte, Isocyanat-freie Öltropfen, die mit einer elastischen Polyharnstoffwand umgeben sind und als Mikrokapseln bezeichnet werden. Typische, derartige Verfahren und daraus
20 resultierende Kapseln sind beispielsweise in den Patentschriften US-A 5.225.118, US-A 5.164.126, EP-A-780.154, US-A 5.635.211, US-A 5.643.506, EP-A 0 535 384 beschrieben.

Gemäß dem Stand der Technik wird zur Herstellung von Mikrokapseln mit Polyharnstoffwänden nach einem Phasengrenzflächenverfahren eine hydrophobe Ölphase
25 benötigt, die ein Polyisocyanat als primären Wandbildner enthält. Die Dicke der späteren Kapselwand ist direkt proportional zum Anteil des primären Wandbildners, des Polyisocyanates.

Einerseits tritt mit zunehmender Wanddicke eine Verbesserung wichtiger physikalischer und anwendungstechnischer Eigenschaften (z.B. Bruchverhalten, Reibungsempfindlichkeit, thermische Beständigkeit etc.) ein.

5 Andererseits geht mit zunehmendem Anteil des Polyisocyanates als primärem Wandbildner eine Verteuerung der Ölphase und somit der späteren Mikrokapsel einher, da es sich bei den geeigneten Polyisocyanaten um hochwertige, somit preislich anspruchsvolle Verbindungen, handelt.

10 Die Verwendung von Guanidinverbindungen als Vernetzer erlaubt zwar die Herstellung von Kapseln mit guten Eigenschaften, bei Isocyanurat-haltigen Polyisocyanaten jedoch beträgt der Anteil in der Ölphase und damit der Wandanteil der Mikrokapseln immerhin 10 Gew.-% (vgl. Bsp. 10 aus EP-A-727 251).

15 Es stellte sich daher die technische Aufgabe, nach einer Kombination von primärem Wandbildner (Polyisocyanat) und einem geeigneten Vernetzer zu suchen, die auch mit Anteilen von weniger als 10 % Polyisocyanat in der Ölphase zu Mikrokapseln mit Eigenschaften führt, die in wichtigen Gebrauchseigenschaften dem Stand der Technik entsprechen.

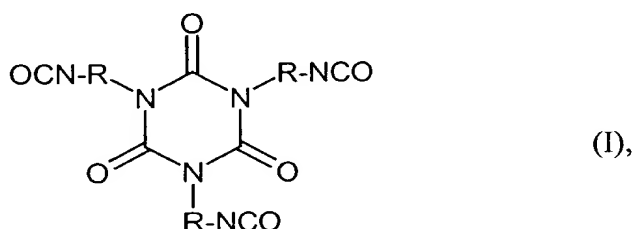
20

Diese Aufgabe wurde durch die vorliegende Erfindung gelöst.

25 Gefunden wurden Mikrokapseln, deren Wände aus Umsetzungsprodukten von Polyisocyanaten, Guanidinverbindungen und gegebenenfalls Aminen bestehen oder solche Umsetzungsprodukte enthalten, wobei die Polyisocyanate, einen Isocyanurat-Anteil von wenigstens 30 Gew.-%, bezogen auf Polyisocyanat, besitzen, dadurch gekennzeichnet, dass die Wand im Mittel 9 Gew.-% oder weniger, bezogen auf das Gesamtgewicht der Mikrokapsel, ausmacht.

In einer bevorzugten Ausführungsform beträgt der mittlere Wandanteil der Mikrokapsel weniger als 7 Gew.-%, insbesondere weniger als 6 Gew.-%, besonders bevorzugt 5 Gew.-% oder weniger, bezogen auf das Gesamtgewicht der Mikrokapsel.

- 5 Als Isocyanuratgruppen-aufweisende Polyisocyanate kommen insbesondere trimerisierte Diisocyanate der Formel (I) in Frage



- 10 worin

R für einen zweiwertigen aliphatischen oder cycloaliphatischen Rest steht, insbesondere für einen C_1 - C_{10} -aliphatischen Rest oder für einen C_6 - C_{10} -cycloaliphatischen Rest, vorzugsweise für $(CH_2)_6$ steht,

- 15

als auch deren Umsetzungsprodukte mit weiteren $2n$ Äquivalenten Diisocyanaten der Formel $OCN-R-NCO$ unter Isocyanuratbildung, im folgenden als oligomeres Polyisocyanat mit Isocyanuratgruppen bezeichnet. Bevorzugt bedeutet n eine Zahl von 0-10, insbesondere von 0 bis 4. Bevorzugt steht R für $(CH_2)_6$.

- 20

Bevorzugt besitzen mehr als 50 Gew.-% aller Polyisocyanate, insbesondere mehr als 80, besonders bevorzugt mehr als 90, ganz besonders bevorzugt sogar mehr als 95 Gew.-% aller Polyisocyanate Isocyanuratgruppen.

- 25

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform beträgt der Anteil an Isocyanurat der Formel I, insbesondere worin $R = (CH_2)_6$, mehr als 30 Gew.-%, insbesondere mehr als 45 Gew.-%, bezogen auf Polyisocyanat. Der Anteil der oligomeren Polyisocya-

nate, insbesondere solche auf Basis von Formel I, worin $R = (CH_2)_6$, und $n \geq 1$ mit Isocyanuratgruppen, bezogen auf Polyisocyanat, beträgt vorzugsweise mehr als 20 Gew.-%, insbesondere mehr als 30 Gew.-%.

- 5 Die Trimerisat- und Oligomerisat-Anteile des Polyisocyanats lassen sich im allgemeinen mit der Gel-Permeations-Chromatographie bestimmen.

Für die erfindungsgemäße Verwendung sind solche Polyisocyanate geeignet, deren Viskosität kleiner gleich 4.500 mPas, vorzugsweise kleiner gleich 3.500 mPas ist.
 10 Weiterhin besitzen sie bevorzugt einen NCO-Gehalt von wenigstens 10 Gew.-%, vorzugsweise wenigstens 15 Gew.-%, insbesondere wenigstens 20,0 Gew.-%.

Für die Herstellung erfindungsgemäßer Mikrokapseln kommen als Guanidinverbindungen beispielsweise solche der Formel (II) in Frage

15



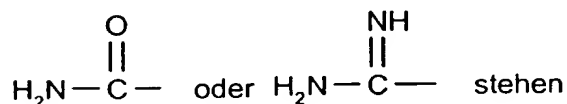
in der

20

X für $\text{HN}=\text{C}=\text{O}$, $\text{H}_2\text{N}-\overset{\overset{\text{O}}{\parallel}}{\text{C}}-\text{N}=\text{C}=\text{NH}$ oder $\text{H}_2\text{N}-\overset{\overset{\text{NH}}{\parallel}}{\text{C}}-\text{N}=\text{C}=\text{NH}$ und

Y für H-; NC-; $\text{H}_2\text{N}-$; HO-;

25



sowie deren Salze mit Säuren.

Beispielsweise kann es sich bei den Salzen um Salze von Kohlensäure, Salpetersäure, Schwefelsäure, Salzsäure, Kieselsäure, Phosphorsäure, Ameisensäure und/oder Essigsäure handeln. Der Einsatz von Salzen von Guanidinverbindungen der Formel (II) kann in Kombination mit anorganischen Basen erfolgen, um in situ aus den Salzen die freien Guanidinverbindungen der Formel (II) zu erhalten. Als anorganische Basen für diesen Zweck kommen z.B. Alkali- und/oder Erdalkalihydroxide und/oder Erdalkalioxide in Frage. Bevorzugt sind wässrige Lösungen oder Aufschlämmungen dieser Basen, insbesondere wässrige Natronlauge, wässrige Kalilauge und wässrige Lösungen oder Aufschlämmungen von Kalziumhydroxid. Es können auch Kombinationen mehrerer Basen angewendet werden.

Häufig ist es vorteilhaft, die Guanidinverbindungen der Formel (II) als Salze einzusetzen, weil sie in dieser Form im Handel erhältlich und die freien Guanidinverbindungen zum Teil in Wasser schwer löslich oder nicht lagerstabil sind. Wenn man anorganische Basen einsetzt, können diese in stöchiometrischen, unterstöchiometrischen und überstöchiometrischen Mengen, bezogen auf Salze von Guanidinverbindungen, verwendet werden. Vorzugsweise setzt man 10 bis 100 Äquivalent-% anorganische Base (bezogen auf Salze der Guanidinverbindungen) ein. Die Zugabe anorganischer Basen hat zur Folge, dass bei der Mikroverkapselung in der wässrigen Phase Guanidinverbindungen mit freien NH_2 -Gruppen zur Reaktion mit den in der Ölphase enthaltenen Polyisocyanaten zur Verfügung stehen. Bei der Mikroverkapselung erfolgt die Zugabe von Salzen von Guanidinverbindungen und Basen zweckmäßigerweise so, dass man sie getrennt der wässrigen Phase zufügt.

Vorzugsweise wird Guanidin oder werden Salze von Guanidin mit Kohlensäure, Salpetersäure, Schwefelsäure, Salzsäure, Kieselsäure, Phosphorsäure, Ameisensäure und/oder Essigsäure eingesetzt.

Besonders vorteilhaft ist es, Salze von Guanidinverbindungen mit schwachen Säuren einzusetzen. Diese befinden sich in wässriger Lösung in Folge Hydrolyse im Gleichgewicht mit der entsprechenden freien Guanidinverbindung. Die freie Guanidinver-

bindung wird während des Verkapselungsprozesses verbraucht und bildet sich gemäß dem Massenwirkungsgesetz laufend nach. Diesen Vorteil zeigt in besonderer Weise das Guanidincarbonat. Beim Einsatz von Salzen von Guanidinverbindungen mit schwachen Säuren ist ein Zusatz anorganischer Basen zur Freisetzung der freien Guanidinverbindungen nicht erforderlich.

Die für die vorliegende Erfindung in Frage kommenden Guanidinverbindungen der Formel (II) können auch durch Ionenaustausch aus ihren wasserlöslichen Salzen nach dem Stand der Technik mit Hilfe handelsüblicher basischer Ionenaustauscher hergestellt werden. Man kann das Eluat aus dem Ionenaustauscher direkt zur Kapselwandbildung heranziehen, indem man es mit der Öl-in-Wasser-Emulsion vermischt.

Beispielsweise kann man soviel Guanidinverbindungen einsetzen, dass pro Mol NCO-Gruppen, die als Polyisocyanat in der Ölphase vorliegen 0,2 bis 4,0 Mol an freien NH_2 -Gruppen in Form von Guanidinverbindungen in die Wasserphase eingebracht oder dort freigesetzt werden. Vorzugsweise beträgt diese Menge 0,5 bis 1,5 Mol. Beim Einsatz von Guanidinverbindungen in unterstöchiometrischer Menge verbleiben nach der Reaktion mit dem Polyisocyanat noch freie NCO-Gruppen. Diese reagieren dann im allgemeinen mit Wasser, was üblicherweise nicht kritisch ist, weil dabei neue, freie, zur Vernetzung fähige Aminogruppen entstehen.

Vorzugsweise werden die Guanidinverbindungen, insbesondere Guanidincarbonat, in Form wässriger Lösungen eingesetzt. Die Konzentration solcher Lösungen ist unkritisch und im allgemeinen nur durch die Löslichkeit der Guanidinverbindungen in Wasser begrenzt. Geeignet sind z.B. 1 bis 20 gew.-%ige, insbesondere 10 bis 20 gew.-%ige wässrige Lösungen von Guanidinverbindungen.

Als weitere "Vernetzer", d.h. Verbindungen, die an der Phasengrenzfläche von Öl und Wasser aus der Wasserphase heraus in die Ölphase hineindiffundieren und dort mit den freien Isocyanatgruppen reagieren, können neben den Guanidinverbindungen

zusätzlich noch aliphatische und/oder cycloaliphatische Amine eingesetzt werden, die wenigstens zwei primäre und/oder sekundäre Aminogruppen besitzen.

5 Der Anteil der Guanidinverbindung, insbesondere der an Guanidincarbonat an der Gesamtvernetzermenge beträgt vorzugsweise 50 Gew.-% oder mehr.

Bevorzugte Amine besitzen ein Molekulargewicht von weniger als 200 g/mol. Als besonders bevorzugte Amine sind zu nennen:

10 Hydrazin, Ethylendiamin, Diethylentriamin, Triethyltetramin, Tetraethylenpentamin, Aminoethylpiperazin, Propylendiamin, N-Methyldipropylentriamin, Bis-(3-aminopropyl) amin, Hexamethylendiamin sowie 2,5-Diamino-2,5-dimethylhexan.

15 Werden als Vernetzer Gemische von Guanidinverbindungen und Aminen eingesetzt, so kann deren Gesamtgehalt an primären oder sekundären Aminogruppen rechnerisch bzw. analytisch ermittelt und in Relation zu den in der Ölphase vorhandenen NCO-Gruppen gesetzt werden:

20 Pro Mol NCO-Gruppen, die als Polyisocyanat in der Ölphase vorliegen, können 0,2 bis 4,0 Mol an mit NCO-Gruppen reagierenden Aminogruppen (primär oder sekundär) in die Wasserphase eingebracht werden. Als Grundregel wird definiert, dass eine NCO-Gruppe eine primäre oder eine sekundäre Aminogruppe zur Abreaktion benötigt. Folgereaktionen werden nicht berücksichtigt. Werden Gemische von Guanidinverbindungen mit Aminen eingesetzt, so soll mindestens die Hälfte (50 Mol-%) von
25 den in der Mischung vorhandenen Aminogruppen von den Guanidinverbindungen erbracht werden.

Die Polyisocyanate mit Isocyanuratstruktur können erfindungsgemäß einen Anteil an der hydrophoben, organischen Phase von 2 – 8 Gew.-%, bevorzugt 3 – 6 Gew.-%,
30 und ganz besonders bevorzugt von 3 – 5 Gew.-% ausmachen.

Im Rahmen dieser Erfindung entspricht der Polyisocyanatgehalt der Ölphase bei der Herstellung der Mikrokapsel dem späteren mittleren Wandanteil der Mikrokapsel.

5 Der Beitrag des Vernetzers zum Wandaufbau wird aus Gründen der Vereinfachung nicht berücksichtigt.

10 Mit dem ganz besonders bevorzugten Bereich von 3 – 5 Gew.-% lassen sich Mikrokapsel-Dispersionen erzeugen, deren wichtigste anwendungstechnische Eigenschaften denen des Standes der Technik, der höhere Wandanteile beinhaltet, entsprechen. In einigen Fällen, wie anhand der Ausführungsbeispiele belegt wird, wird der Stand der Technik in verschiedenen Eigenschaften sogar übertroffen. Dies ist insofern erstaunlich, als man üblicherweise annimmt, dass mit sinkender Menge Wandanteil eine höhere mechanische Sensibilität zu erwarten ist.

15 Die erfindungsgemäßen Mikrokapseln können im Inneren, in organischen Lösungsmitteln gelöst, alle diejenigen Farbgeber enthalten, die nach dem Stand der Technik zur Herstellung kohlefreier Durchschreibepapiere im Handel sind und von denen bekannt ist, dass sie mit Isocyanaten nicht reagieren. Dies können beispielsweise Verbindungen vom Typ der Triphenylmethanverbindungen, Diphenylmethanverbindungen, Bisindophthalidverbindungen, Bisarylcarbazolylmethanverbindungen, Xanthenverbindungen, Benzoxazinverbindungen, Thiazinverbindungen und Spiropyranverbindungen sein, insbesondere solche, die als Farbgeber zur Herstellung kohlefreier Durchschreibepapiere bekannt sind. Es können auch Gemische mehrerer Farbgeber eingesetzt werden. Einige einsetzbare Farbgeber sind z.B. beschrieben in
20 EP-A 591 106, EP-A 315 901, EP-A 234 394, DE-A 3 622 262 und EP-A 187 329.
25

Grundsätzlich sind die erfindungsgemäß hergestellten Mikrokapseln geeignet, eine Vielzahl chemisch unterschiedlicher Verbindungen einzuschließen, sofern diese in organischen Lösungsmitteln löslich sind und nicht mit den verwendeten Isocyanaten bzw. den aminischen Vernetzern sowie Guanidinverbindungen reagieren. Beispiels-
30

weise seien genannt: Duftstoffe, Aromen, Klebstoffe, Herbizide, Pestizide, Insektizide, Katalysatoren, Pharmazeutika und andere.

5 Als organische mit Wasser nicht mischbare und inerte Lösungsmittel, die bei der Herstellung der Mikrokapseln zusammen mit dem zu verkapselten Stoff und dem Polysisocyanat Bestandteil der Ölphase sind, kommen z.B. aromatische, aliphatische und naphthenische Kohlenwasserstoffe, Carbonsäureester, chlorierte Paraffine, Öle tierischer und pflanzlicher Herkunft, natürliche Fette mit Schmelzpunkten im Bereich 10 bis 35°C flüssige Fettderivate und über 100°C siedende aromatische und aliphatische
10 Ether in Frage. Es können auch Gemische mehrerer Lösungsmittel eingesetzt werden.

Bei der Herstellung erfindungsgemäßer Mikrokapseln kann die wässrige Phase gegebenenfalls Emulgatoren, Stabilisatoren und/oder die Koaleszenz verhindernde Stoffe enthalten. Emulgatoren kann gegebenenfalls auch die Ölphase enthalten. Die Menge derartiger Zusätze kann z.B. im Bereich 0,5 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die jeweilige
15 Phase liegen.

Für die vorliegende Erfindung können beispielsweise Lösungsmittel vom Typ der alkylierten Aromaten, Chlorparaffine, Ester, niedrigschmelzende natürliche Fette und
20 Wachse, natürliche Öle sowie sich von letzteren ableitende Ester mit niedrigen Alkoholen, verwendet werden.

Bevorzugt sind Lösungsmittelgemische aus wenigstens einer Verbindung ausgewählt aus der Gruppe I und wenigstens einer Verbindung aus der Gruppe II.

25 Unter Lösungsmittel der Gruppe I werden Alkylaromaten, wie Diisopropylnaphthalin, halogenierte Paraffine, wie Chlorparaffin, natürliche Fette und Öle, wie z.B. Kokosfett und synthetisch hergestellte aliphatische- oder aromatische Ester verstanden.

30

Unter Lösungsmittel der Gruppe II werden Naphthene (d.h. cycloaliphatische Kohlenwasserstoffe) sowie Isoparaffine verstanden.

5 Bevorzugt ist der Anteil an Lösungsmittel aus der Gruppe II wenigstens 40 Gew.-%, insbesondere wenigstens 50 Gew.-%, besonders bevorzugt wenigstens 55 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge an organischen Lösungsmittel.

Als Beispiele für Lösungsmittel der Gruppe I seien folgende Produktklassen genannt, die jeweils auch in Form ihrer Isomerenmischungen eingesetzt werden können.

10

Diisopropylnaphthalin wie KMC[®] 113 von Rütgers Kureha Solvents GmbH, Alkylaromaten wie SURESOL[®] 290 von Koch Chemical Company, oder SURESOL[®] 300 von Koch Chemical Company, Phenyl-xylyl-ethane wie SAS[®] 296 von Nippon Soda Co. Ltd., oder PXE von Daio Solvents, Chlorparaffine wie Meflex[®] DA von Deutsche ICI GmbH, oder Solvocaffaro[®] von Industrie Chimiche Caffaro S.p.A., oder Kokosfett wie Cocopur[®] von Walter Rau G.m.b.H.

15

Als Lösungsmittel der Gruppe II seien folgende Produkte genannt:

20

Isoparaffine wie Exxsol[®] D 100, oder NORPAR[®], oder ISOPAR[®] von Deutsche EXXON CHEMICAL GmbH, oder Isohexadekan von Degussa-Hüls AG, oder Naphthene wie Gravex[®] 913 von Deutsche Shell AG oder Nytex[®] 800 und ähnl. Typen von Nynäs Naphthenics AB.

25

Die Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Mikrokapseln, das dadurch gekennzeichnet ist, dass man

30

a) eine Ölphase aus Isocyanurat-haltigen Polyisocyanaten, gegenüber Isocyanaten inertes, mit Wasser nicht mischbares Lösungsmittel, wenigstens einer einzukapselnden Verbindung und gegebenenfalls weitere Zusätze und

- b) eine Wasserphase aus Wasser, Stabilisatoren und gegebenenfalls weiteren Hilfsstoffen,

vorzugsweise mittels eines Dispergiergerätes, in eine Emulsion überführt, und dazu
5 Guanidinverbindungen und gegebenenfalls Amine als Vernetzer gibt.

Bevorzugt entspricht dabei die Öltröpfchengröße derjenigen der Mikrokapsel.

10 Im Rahmen dieser Anmeldung wird unter Stabilisator eine Verbindung verstanden, die in der Lage ist die Koaleszenz der Tröpfchen zu vermeiden und die Oberflächen-
spannung zwischen Öl- und Wasserphase herabzusetzen. Anstelle einer Verbindung können auch mehrere Verbindungen eingesetzt werden, die jeweils nur eine Funktion übernehmen.

15 Im folgenden wird eine allgemeine Herstellungsvariante als Beispiel vorgestellt. Dabei werden zunächst die einzelnen Komponenten beschrieben.

Lösung A

20 Wasser mit einem Zusatz von 0,5 – 10 Gew.-% eines Schutzkolloids. Dieses kann aus teilverseiften Polyvinylacetaten, Polyvinylalkohol, Carboxymethylcellulose und deren Derivaten, Gummi arabicum oder Eiweißhydrolysaten bestehen. Vorzugsweise wird ein teilverseiftes Polyvinylacetat mit einem Verseifungsgrad von etwa 80 % in einer Konzentration von 0,5 bis 2,0 Gew.-% eingesetzt. Geeignete Handelsprodukte
25 sind z.B. Airvol® 523 von Air Products Nederland B.V. oder Mowiol® 26 – 88 von Clariant (Deutschland) GmbH.

Lösung B

30 Lösung der einzukapselnden Verbindung bzw. Verbindungen, insbesondere des Farbgebers, in einem mit Wasser nicht mischbaren gegenüber Isocyanaten inertem

Lösungsmittel wie beispielsweise Diisopropylnaphthalin (wie KMC[®] -113 von Rütgers Kureha Solvents GmbH).

- 5 Die Konzentration der zu verkapselnden Verbindung, insbesondere des Farbgebers im Lösungsmittel beträgt vorzugsweise 3 bis 15 Gew.-%, bezogen auf die Lösung, je nach Löslichkeit der Farbstoffe und gewünschter Farbtiefe.

Komponente C

- 10 Co-Lösungsmittel, dass als Verschnittmittel dient, beispielsweise naphthenische Kohlenwasserstoffe wie GRAVEX[®] 913 von Deutsche Shell AG oder Nytex[®] 800 von Nynäs Naphthenics AB oder Isoparaffine wie Exxsol[®] D 100 von Deutsche EXXON CHEMICAL GmbH. Naphtenische Öle sind besonders geeignet.

15 Komponente D

- Hierbei handelt es sich um die erfindungsgemäß verwendeten Isocyanurat-haltigen Polyisocyanate. Bevorzugt ist beispielsweise Hexamethylendiisocyanat-Isocyanurat (s.a. Formel I mit $R = (CH_2)_6$) mit einem NCO-Gehalt von wenigstens 15 Gew.-%
20 und einem Isocyanurat-Anteil von wenigstens 30 Gew.-% wie z.B. BAYMICRON[®] OXA WM 111 von Bayer AG, Leverkusen.

Lösung E

- 25 Entsalztes Wasser, in dem die Guanidinverbindung, insbesondere Guanidincarbonat und gegebenenfalls Amine, insbesondere aliphatische Polyamine aufgelöst sind. Bevorzugt wird eine Lösung mit 80 – 90 Gew.-% Wassergehalt und 20 – 10 Gew.-% Vernetzergemisch eingesetzt.
- 30 Das erfindungsgemäße Verfahren kann sowohl kontinuierlich als auch diskontinuierlich durchgeführt werden.

Bei der diskontinuierlichen Verkapselung geht man vorzugsweise so vor, in dem man Komponente D mit einer entsprechenden Menge der Lösung B und gegebenenfalls mit Komponente C vermischt, die nun entstandene Lösung zu einer entsprechenden Menge der Lösung A unter schnellem Rühren hinzufügt bis eine grobteilige Emulsion entstanden ist. Mittels eines handelsüblichen schnelllaufenden Dispergiergeräts wird dann, vorzugsweise bei Temperaturen unterhalb von 40°C, so lange emulgiert, bis eine feinteilige Emulsion entstanden ist, deren Tröpfchengröße derjenigen der gewünschten Mikrokapsel entspricht.

10

Hiernach reduziert man die Tourenzahl des Emulgiergeräts und fügt vorzugsweise ebenfalls bei Temperaturen unter 40°C die Lösung E hinzu, wodurch die Bildung der Kapselwand gestartet wird. Die Verkapselungsreaktion wird dann vorzugsweise unter Temperaturerhöhung auf 60 – 90°C, vorzugsweise bei 70 – 80°C unter mäßigem Rühren zu Ende geführt.

15

Es resultiert eine wässrige Dispersion der erfindungsgemäßen Mikrokapseln. Der Kapselanteil kann je nach Menge und Verhältnis der Einsatzstoffe zwischen 30 und 65 Gew.-%, vorzugsweise 45 – 55 Gew.-% betragen.

20

Diese Art der diskontinuierlichen Verkapselung entspricht in ihrer Durchführung insofern dem Stand der Technik und erfordert keine besonderen verfahrenstechnischen Maßnahmen.

25

Bei der kontinuierlichen Verkapselung geht man vorzugsweise so vor, dass die Einsatzlösungen bzw. -komponenten A, B, C und D mittels geeigneter Präzisionspumpen dem Emulgierapparat kontinuierlich zugeführt wurden, wobei Lösung B und Komponente D vorzugsweise mittels handelsüblicher statischer oder dynamischer Mischer vorgemischt werden, bevor sie in einem weiteren statischen oder dynamischen Mischer mit Komponente C vereinigt werden. Hierdurch entsteht eine homo-

30

gene Ölphase, die den in Öl gelösten Farbgeber, das Polyisocyanat sowie gegebenenfalls das Verschnittmittel enthält.

5 Diese Ölphase wird dann mit der Lösung A vereinigt, gegebenenfalls nochmals vermischt und in den Emulgierapparat eingepumpt. Mittels geeigneter Kühlvorrichtungen kann die dort auftretende Temperaturerhöhung, bedingt durch Scherwirkung, auf ein akzeptables Maß reduziert werden. Vorzugsweise wird die Temperatur so gesteuert, dass im Auslauf des Emulgierapparates eine Temperatur von 25 – 40°C eingehalten wird. Die austretende, feinteilige Emulsion wird nun kontinuierlich mit Lösung E vereinigt und vermischt, was ebenfalls mit Hilfe von statischen oder dynamischen Mischern bzw. Rührorganen geschehen kann.

15 Die hiernach beginnende Wandbildung bzw. Verkapselung kann nun wahlweise in einer Kesselkaskade oder in einzelnen Kesseln vervollständigt werden. Dazu wird in einer Kesselkaskade unter Rühren die Temperatur stufenweise auf bis zu 90°C erhöht. Das am Ende der Kaskade austretende Produkt stellt die fertige Mikrokapseldispersion dar. Wird die Reifung in einzelnen Kesseln durchgeführt, so ist eine ausreichende und dem Durchsatz angepasste Anzahl von Kesseln bereitzustellen, so dass der erste Kessel bereits wieder entleert ist, wenn die Füllung des letzten Kessels beendet ist („Swing-Verfahren“). Die Beheizung der einzelnen Kessel kann zweckmäßigerweise – wie beim Kaskadenverfahren – durch das kontrollierte Einspeisen von Niederdruckdampf direkt in das Produkt erfolgen. Auch hierbei entspricht die verfahrenstechnische Durchführung insofern dem Stand der Technik.

25 Die Erfindung betrifft weiterhin kohlefreie Durchschreibepapiere, die die erfindungsgemäßen Mikrokapseln enthalten, worin ein Farbgeber eingekapselt ist.

30 Bevorzugt enthalten diese Durchschreibepapiere die Mikrokapseln nur auf einer Seite (sog. CB- bzw. CFB-Papier). Ganz besonders bevorzugt ist die mit den erfindungsgemäßen Mikrokapseln beschichtete Seite frei von Entwickler. Gegebenenfalls ist die

andere Seite des Durchschreibepapiers mit einem Entwickler beschichtet (CFB-Papier).

5 Als Entwickler sind beispielsweise solche vom Clay-Typ, Phenolharz-Typ bzw. Zinksalizylat-Typ bevorzugt.

10 Die Erfindung betrifft weiterhin ein Set von mit den erfindungsgemäßen Mikrokap-
seln beschichteten Durchschreibepapieren. Dieses Set ist vorzugsweise dadurch ge-
kennzeichnet, dass es aus einem obenliegenden Deckblatt bis zu 9 darunterliegenden
15 Zwischenblättern und einem darunterliegenden Unterblatt schichtförmig aufgebaut
ist, wobei die Rückseite des Deckblatts (Original) mit den erfindungsgemäßen
Mikrokap-
seln beschichtet ist, die Zwischenblätter auf der Vorderseite mit einem
Entwickler und auf der Rückseite wieder mit Mikrokap-
seln beschichtet sind, und das
Unterblatt auf der Vorderseite lediglich mit Entwickler beschichtet ist, wobei die
20 einzelnen Blätter so angeordnet sind, dass jeweils die Entwickler-beschichtete Seite
an die Mikrokap-
sel-beschichtete Seite angrenzt, so dass beim Beschreiben oder Be-
drucken des Deckblattes (Original) die Mikrokap-
seln der Rückseite und die der dar-
unterliegenden Blätter zerdrückt werden, den Farbgeber freigeben und mit dem Ent-
wickler der angrenzenden Seite ein farbiges Abbild des Deckblattes ergeben.

20 Bevorzugt sind bis zu 7, insbesondere bis zu 4 Zwischenblätter im Set.

25 Die erfindungsgemäßen Mikrokap-
seln haben neben vergleichbaren Gebrauchseigen-
schaften zu Mikrokap-
seln mit dickeren Wänden den überraschenden Vorteil eines
deutlich verbesserten Alterungsverhaltens im Vergleich mit den entsprechenden
dickerwandigen Kapseln.

Beispiele**Beispiel 1a (Vergleichsbeispiel)**

- 5 Hierbei wurde die Mikrokapseldispersion gemäß U.S. 5.635.211 (= EP-A-727 251),
Beispiel 10, unter Verwendung von Guanidin als Vernetzer hergestellt.

Beispiel 1b (erfindungsgemäß)

- 10 Unter identischen Bedingungen wie in Beispiel 1a wurden entsprechende erfin-
dungsgemäße Mikrokapseln hergestellt, wobei als Vernetzer Guanidincarbonat an-
stelle von Guanidin eingesetzt wurde, und die beiden Kapseltypen hinsichtlich ihrer
Eigenschaften gegenübergestellt wurden (siehe Tabelle). Der NCO-Gehalt in Bei-
spiel 1a und 1b beträgt 21,6 %, der Isocyanuratanteil 96,9 Gew.-%, bezogen auf ein-
15 gesetztes Polyisocyanat. Davon ist der Anteil an Hexamethylendiisocyanurat-trimeri-
sat >45 Gew.-% und der Anteil an höheren Oligomerisaten >30 Gew.-%.

Tabelle

Bsp.	Typ	Vernetzer	Wandanteil** (%)	Alterungsverhalten Intensität der Durchschrift nach Alte- rung*	
				Ausgangswert	6 Tage; 70°C; 75 % rel. Feuchte
1a	Vergleich	Guanidin	10	53,0	46,2
1b	Erfindung	Guanidin- carbonat	4	52,7	49,0

20

* Die Alterung wird beurteilt, indem man die Durchschriften entsprechend gealterten
CB-Papiers (CB = coated back) mit der Durchschrift des ungealterten CB-Papiers als
Bezug vergleicht. Je höher der Zahlenwert, desto intensiver das Schriftbild.

25

** entspricht Polyisocyanat-Gehalt in Ölphase.

Die erfindungsgemäßen Mikrokapseln zeigen ein deutlich besseres Alterungsverhalten als die des Standes der Technik, trotz des deutlich verringerten Wandanteils.

5 **Beispiel 2 (erfindungsgemäß)**

a) Herstellung einer Mikrokapseldispersion

10 Für die Herstellung von Mikrokapseln zum Einsatz auf dem Gebiet kohlefreier
Durchschreibepapiere wurde zunächst eine Ölphase zubereitet, indem ein
Farbgeber bestehend aus 12 g Kristallviolett-lacton bei 120°C in 187,2 g
Diisopropylnaphthalin gelöst und diese Lösung bei Raumtemperatur mit 20 g
Polyisocyanurat aus Beispiel 1 versetzt wurden. Dazu wurden 280,8 g
naphthenisches Isoparaffin-Gemisch als Verschnittmittel gegeben. Diese Öl-
15 phase wurde mit 442,3 g einer Wasserphase bestehend aus einer wässrigen
Polyvinylalkohollösung (5,3 g in 437 g Wasser) zusammengebracht, durch
Rühren eine grobe Voremulsion hergestellt und durch 8-minütiges Emulgieren
mit einer Mischsirene (8 950 U/min) eine Feinemulsion erhalten. Die erhaltene
Feinemulsion wurde bei Raumtemperatur mit einer wässrigen Guanidin-
20 carbonat-Lösung (7,0 g in 50,7 g deionisiertem Wasser) versetzt, das ent-
standene Gemisch innerhalb von 1 Stunde unter Rühren auf 60°C erwärmt und
3 Stunden bei dieser Temperatur nachgerührt. Es bildete sich eine ca. 40 %ige
Mikrokapsel-Dispersion, deren Mikrokapseln eine durchschnittliche Größe von
7,8 µm aufwiesen. Der Wandanteil beträgt entsprechend dem Gehalt an Poly-
25 isocyanat in der Ölphase 4 Gew.-%.

b) Herstellung eines kohlefreien Durchschreibepapieres vom Typ CFB (coated
front and back)

30 12,9 g der gemäß a) erhaltenen Mikrokapseldispersion, 2,05 g eines Abstand-
halters auf Cellulosebasis (Arbocell® BE600/30) 2,01 g eines Binders auf

5 Styrol-Butadien-Latex-Basis (Baystal® P KA8588) und 26,3 g deionisiertes Wasser wurden vermischt und dieses Gemisch mittels einer Drahrakel (40 µ) auf die Rückseite eines handelsüblichen CF-Papiers aufgebracht und mit einem Strom warmer Luft getrocknet. (CF-Papier bedeutet coated front, d.h. ein Papier, auf dessen Oberseite ein Entwickler für Farbstoffvorläufer aufgebracht ist.)

Beispiel 3 (erfindungsgemäß)

10 Es wurde analog zu Beispiel 2 verfahren, wobei jedoch eine schwarz durchschreibende Farbgeberrezeptur eingesetzt wurde.

Die verwendete Ölphase besteht aus 28,80 g eines Farbbergemisches, 20 g HDI-Isocyanurat gemäß Beispiel 1, 180,48 g Diisopropylnaphthalin und 270,72 g eines naphthenischen Isoparaffin-Gemisches (Gravex® 913) als Verschnittmittel.

15

Die Farbgebermischung setzt sich dabei wie folgt zusammen.

5 %	Pergascript® Blau I2R (Ciba Spec. Chem.)
10 %	Pergascript® Blau SRB (dito)
28 %	Pergascript® Grün I2GN (dito)
57 %	PSD 184 (Mitsubishi Int. GmbH)

20 Der Wandanteil beträgt 4 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Mikrokapsel.

Beispiel 4 (erfindungsgemäß)

Es wurde analog zu Beispiel 3 verfahren, wobei als Vernetzer ein Gemisch aus Guanidincarbonat und Diethylentriamin verwendet wurde.

25

Die Ölphase besteht dabei aus 28,5 g Farbgebermischung gemäß Beispiel 3, 223,3 g Diisopropylnaphthalin-Isomerengemisch, 25 g HDI-Isocyanurat gemäß Beispiel 1

sowie 223,3 g eines naphthenischen Kohlenwasserstoffgemisches (Nytex[®] 801) als Verschnittmittel.

5 Zu der wässrigen Feinemulsion wird dann eine wässrige Lösung gegeben aus 4,67 g Guanidincarbonat, 0,89 g Diethylentriamin und 52,1 g deionisiertem Wasser gegeben. Der Wandanteil beträgt 5 Gew.-%.

Beispiel 5 (erfindungsgemäß)

10 Es wurde analog zu Beispiel 3 verfahren, jedoch mit reduzierter Menge an primärem Wandmaterial.

15 Die Ölphase besteht aus 29,10 g des Farbbergemisches aus Beispiel 3, 182,4 g Diisopropylnaphthalin (Isomerengemisch), 273,5 g eines naphthenischen Isoparaffin-Gemisches (Gravex[®]-913) als Verschnittmittel und 15 g HDI-Isocyanurat gemäß Beispiel 1.

20 Zu der wässrigen Feinemulsion wird dann eine wässrige Lösung aus 5,25 g Guanidincarbonat und 52,55 g deionisiertem Wasser gegeben. Der Wandanteil beträgt 3 Gew.-%.

In der folgenden Tabelle sind die Eigenschaften der Mikrokapseln aus den Beispielen 2 bis 6 zusammengestellt.

Tabelle

				Intensitätswerte der Durchschrift nach Alterung***)	
Beispiel	Wandanteil %	Farbgeber	Kapselgröße µm	Ausgangswert**)	6 Tage 70°C/75 % rel. Feuchte
2	4	blau	5,2	48,9	48,2
3	4	schwarz	5,8	49,9	46,0
4	5	schwarz	5,5	49,7	49,0
6	3	schwarz	6,0	55,5	48,1

** Lagerung bei Umgebungstemperatur bzw. Raumklima.

5 *** Je höher der Zahlenwert desto intensiver das Schriftbild.

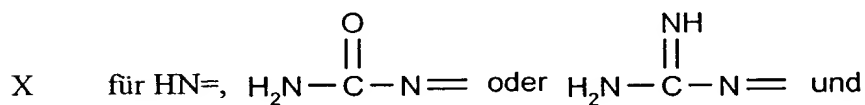
Patentansprüche

1. Mikro kapseln, deren Wände aus Umsetzungsprodukten von Polyisocyanaten, Guanidinverbindungen und gegebenenfalls Aminen bestehen oder solche Umsetzungsprodukte enthalten, wobei die Polyisocyanate einen Isocyanurat-Anteil von wenigstens 30 Gew.-%, bezogen auf Polyisocyanat, besitzen, dadurch gekennzeichnet, dass die Wände im Mittel weniger als 9 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Mikro kapsel, ausmachen.

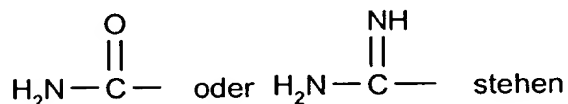
2. Mikro kapseln nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den Guanidinverbindungen um solche der Formel (II) handelt



in der



Y für H-; NC-; $\text{H}_2\text{N}-$; $\text{HO}-$;



oder deren Salze mit Säuren.

3. Mikro kapseln nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den Salzen um Salze von Kohlensäure, Salpetersäure, Schwefelsäure, Salzsäure, Kieselsäure, Phosphorsäure, Ameisensäure und/oder Essigsäure handelt.

4. Mikrokapseln nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Guanidinverbindung Guanidincarbonat verwendet wird.
5. Mikrokapseln nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Polyisocyanate aliphatische Isocyanate mit einem freie Isocyanatgruppen aufweisenden Isocyanuratanteil von wenigstens 30 Gew.-% eingesetzt werden.
6. Mikrokapseln nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Polyisocyanate Hexamethylendiisocyanatderivate mit Isocyanurateinheiten eingesetzt werden.
7. Mikrokapseln nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Amine aliphatische und/oder cycloaliphatische Amine eingesetzt werden, die wenigstens 2 primäre und/oder sekundäre Aminogruppen besitzen.
8. Mikrokapseln gemäß Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Guanidinverbindung und das aliphatische und/oder cycloaliphatische Amin eingesetzt werden, wobei der Anteil der Guanidinverbindung, insbesondere Guanidincarbonat, wenigstens 50 Mol .-%, bezogen auf die Summe beider Komponenten, ausmacht.
9. Mikrokapseln gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der mittlere Wandanteil weniger als 7 Gew.-%, insbesondere weniger als 6 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Mikrokapsel, ausmacht.
10. Verfahren zur Herstellung der Mikrokapseln gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man
 - a) eine Ölphase aus Isocyanurat-haltigen Polyisocyanaten, wenigstens einem gegenüber Isocyanaten inertem, mit Wasser nicht-mischbarem

Lösungsmittel, wenigstens eine einzukapselnde Verbindung und gegebenenfalls weitere Zusätze und

- 5 b) eine Wasserphase aus Wasser, Stabilisator und gegebenenfalls weiteren Hilfsstoffen,

in eine Emulsion überführt, und dazu Guanidinverbindungen und gegebenenfalls Amine als Vernetzer gibt.

- 10 11. Kohlefreie Durchschreibepapiere, die Mikrokapseln gemäß Anspruch 1 enthalten, wobei ein Farbgeber eingekapselt ist.
- 15 12. Set von Durchschreibepapieren, dadurch gekennzeichnet, dass es aus einem obenliegenden Deckblatt bis zu 9 darunterliegenden Zwischenblättern und einem darunterliegenden Unterblatt schichtförmig aufgebaut ist, wobei die
- 20 Rückseite des Deckblatts (Original) mit den Mikrokapseln gemäß Anspruch 1 beschichtet ist, die Zwischenblätter auf der Vorderseite mit einem Entwickler und auf der Rückseite wieder mit Mikrokapseln beschichtet sind, und das Unterblatt auf der Vorderseite lediglich mit Entwickler beschichtet ist, wobei
- 25 die einzelnen Blätter so angeordnet sind, dass jeweils die Entwicklerbeschichtete Seite an die Mikrokapselbeschichtete Seite angrenzt, so dass beim Beschreiben oder Bedrucken des Deckblattes (Original) die Mikrokapseln der Rückseite und die der darunterliegenden Blätter zerdrückt werden, den Farbgeber freigeben und mit dem Entwickler der angrenzenden Seite ein farbiges Abbild des Deckblattes ergeben.

Mikrokapseln mit Wänden aus Polyharnstoff

Z u s a m m e n f a s s u n g

Mikrokapseln deren Wände aus Umsetzungsprodukten von Polyisocyanaten, Guanidinverbindungen und gegebenenfalls Aminen bestehen oder solche Umsetzungsprodukte enthalten, wobei die Polyisocyanate einen Isocyanurat-Anteil von wenigstens 30 Gew.-%, bezogen auf Polyisocyanat, besitzen, dadurch gekennzeichnet, dass die Wände im Mittel 9 Gew.-% oder weniger, bezogen auf das Gesamtgewicht der Mikrokapsel, ausmachen.